

Japanese Patent No. SHO39-29435

Claim

1. A steam reforming method for hydrocarbon which comes to a boil at a temperature up to 350°C, the method comprising the step of reacting hydrocarbon at high temperature in the presence of a catalyst composition containing refractory inorganic oxide and a platinum metal existing as a metal or a metal compound capable of being reduced to a metal.

## 炭化水素の水蒸気リホーミング法

特 願 昭 37-39029  
 出 願 日 昭 37.9.11  
 優先権主張 1961.9.11, 1961.11.6, 1962.5.17 (イギリス国)  
 発 明 者 フイニース、デイヴィス  
 イギリス国、ダーハム州、ノートン、オン、  
 ティース、ザ、グリーン、ノートン、ホール  
 同 デニス、アルパート、ダウデン  
 同所  
 同 セシル、マイケル、ストーン  
 イギリス国、サレー州、レイゲート、ド  
 ツズ、ロード、95  
 出 願 人 イムベリアル、ケミカル、インダストリス、  
 リミテッド  
 イギリス国、ロンドン市、エス、ダブリユ  
 1区、ミルバンク、イムベリアル、ケミカル、  
 ハウス  
 代 表 者 レチナルド、ハーヴェイ、スピラー  
 代 理 人 弁理士 金丸義男 外 2 名

## 発明の詳細な説明

本発明は炭化水素の水蒸気リホーミング法に関するものである。

本発明は炭化水素を水蒸気と高温で金属として或はその金属に還元し得る金属の化合物として存在する白金族金属と耐火性無機酸化物とを含有する触媒組成物の存在に於て反応させることからなる350℃まで、好ましくは30~220℃の温度で沸騰する炭化水素を水蒸気リホーミングして水素と一酸化炭素とを含有する混合ガスを生成する炭化水素の水蒸気リホーミング法を提供する。

本明細書に於て白金族金属とはルテニウム、ロジウム、パラジウム、オスミウム、イリジウム及び白金の何れかを意味し、それ等は単独に或はその混合物として使用することができる。ロジウム、白金及びパラジウムは特に適する白金族金属である。

白金族金属は触媒組成物に金属元素として計算し且900℃で煅焼したのちの組成物の重量の0.01~20(重量)%の量で存在するがよい。成るべく白金族金属は前述の如く計算して0.01~5(重量)%の範囲の量で存在するがよい。白金族金属の0.1~2.5(重量)%の量が特に有効である。ロジウムは0.05~0.5(重量)%の量で用いるのが好ましい。

白金族金属は色々の方法で無機酸化物と共に配合し得る。耐火性無機酸化物は例えば耐火性物質成型物を金属

の塩の溶液に浸漬することによつて金属又はその還元し得る化合物を含浸するのが都合よい。他の方法では、白金族金属を例えば耐火性物質と金属又はその還元し得る化合物とを混合し、次いで所望の形に成型することによつてその製造中に触媒組成物に導入することができる。

アルミナ特にガンマ・アルミナは非常に適当な耐火性無機酸化物であり、アルファ・アルミナ、ベータ・アルミナ、酸化マグネシウム及びジルコニアも使用することができる。もし白金族金属が化合物として存在するならば化合物は例えば水蒸気リホーミング法に於て触媒組成物を使用する前に或は使用中に水素流内で加熱することによつて金属に転化するがよい。

水蒸気リホーミング法に於て使用するとき触媒組成物に沈着される炭素の量を減少するために組成物中に好ましくは900℃で煅焼した後の組成物に存在する酸化カリウムの0.5~11(重量)%に相当する量でアルカリ金属又はアルカリ土類金属の化合物を存在させるのが有利である。都合よいアルカリ金属又はアルカリ土類金属の化合物は酸化物又は例えば水蒸気リホーミング法で酸化物に分解され得る及び/又は水溶液中でアルカリ性である化合物である。水酸化物及び炭酸塩は好ましいが硝酸塩及び重炭酸塩も用いることができる。カリウム及びナトリウムは適当なアルカリ金属である。アルカリ金属又はアルカリ土類金属の化合物は触媒組成物に色々の方法で且その製造中の色々の段階で配合できる。本明細書の実施例5及び6に於けるようにアルカリ金属又はアルカリ土類金属の化合物は触媒のガンマ・アルミナ成分の製造に当つて導入するのが都合よい。他の方法では、触媒組成物は例えば触媒組成物を化合物の溶液に浸漬することによつてアルカリ金属又はアルカリ土類金属の化合物を含浸させる。

アルカリ金属又はアルカリ土類金属の化合物はもし触媒組成物が5(重量)%までのシリカを含有するならば少くとも1(重量)%の酸化カリウムに相当する量で、もし他の量のシリカが存在するならば相応する量と共に少くとも10%のシリカを含有するならば少くとも3%に相当する量で存在するのが好ましい。

触媒の形状は任意の普通の形であり得る。片、粉末、ペレットは機械的に最も強いが、環は水蒸気リホーミングに於て低い圧力降下を与える。

この方法の好ましい応用は実質的に飽和した炭化水素に対してであるが、少量即ち50%まで好ましくは20%までの不飽和の又は芳香族の炭化水素を含有している飽和炭化水素に応用できる。本法は特に普通の液体の炭化水素を水蒸気リホーミングするに有用である。従つて30~220℃の範囲で沸騰する直溜石油溜出物を用い得る。或は270℃までのすら用い得る。液化した石油ガス及び天然ガスも供給原料として用い得る。生成物は38%までのCOとH<sub>2</sub>のほ

かに例えば8~20(容量)%のCO<sub>2</sub>を含有する。

温度は500~1000℃、700~900℃は特に適当である。圧力は例えば1~50気圧がよく、1~25気圧が特に都合よい。

水蒸気リホーミングに於て、適当な操作温度は使用する圧力及び本法の生成物として得ることが望ましいガスの組成に関係する。一般に高割合のH<sub>2</sub>とCOを有するガスを製造するために700~800℃の温度が都合よい。

水蒸気の比は例えば1.5~6であり、2~5が好ましく、約5以下の水蒸気比に於ては炭素形成を減ずるために触媒組成物中に存在するアルカリ金属又はアルカリ土類金属の化合物を有することが好ましい。水蒸気比とは反応剤炭化水素中の炭素の原子当りの水蒸気の分子の数を意味する。

又本発明は前述の条件の下で但し550~750℃の温度、100p.s.i.g.以上の圧力及び1.5~4、特に2~3の如き低水蒸気比を使用し、同時に空間速度を実質的に全ての供給原料を転化するのに充分低く保持してメタンを含まない供給原料からメタン含有ガスを製造するのに応用できる。

水蒸気を以てリホーミングせらるべき供給原料は実質的に硫黄を含まず、即ち多くて10p.p.m.(重量)を含有するのが好ましい。併し通常炭素形成の傾向を減少するために1~5p.p.m.の硫黄を含有するのが有用である。併しながら本発明で使用せられる触媒組成物、特にパラジウムと白金を含有するものは有効な硫黄の許容度を有し、それを以て例えば10~500pp.m.の硫黄(重量)を含有する供給原料について水蒸気リホーミングを行うことができるが\*

低いガス生成によつて明らかな如くいくらか減少した効率に於てである。更にこれらの触媒組成物は効率に於ける降下が硫黄含有供給原料を脱硫黄物質と代えるとき活性は普通に回復されるので永久的ではない。

#### 実施例 1

触媒組成物は(a)3/16inのペレットの形のガンマ・アルミナを塩化白金を溶液中に含浸することによつて白金を含浸させ次いで約300℃の温度で水素流中で加熱して塩化白金を金属に分解するか、(b)粉末ガンマ・アルミナと塩化白金酸とを所望割合に混合し、110℃で乾燥し、その混合物を圧縮して3/16inのペレットを作り、次いで600℃に加熱して白金化合物を金属に分解することによつて製造する。

オレフィン系及びアセチレン系不飽和物及び硫黄を含有せず且40~156℃で沸騰する液体炭化水素を、前記の如く製造した色々の量の白金を含む白金/アルミナ触媒組成物の存在で且以下の反応条件の下：

出口圧力 180p.s.i.g.

見掛触媒容量 50ml

液体炭化水素供給率 40ml/時

にて2~5の水蒸気比で水蒸気リホーミングする。

本実施例及び次の実施例の表に与えた触媒組成物の活性度は別の実験に於て50mlの触媒の床の上に100l/時の割合でメタンを通じ、180p.s.i.g.(ゲージ)の圧力、750℃の温度及び3の水蒸気比の条件に於て転化されるメタンガスの%として測定される。メタン転化率は

入口メタン割合—100%メタン又は出口ガス×出口ガス割合  
入口メタン割合として定義せられる。

触 媒	活 性 度 (メタン転 化%)	水 蒸 気 比	生 成 物 ガ ス の 組 成 : 容 量 %				
			H <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	C <sub>n</sub> H <sub>2n+2</sub> Δ	その他未確認成分
含浸によつて作つた触媒 (前記の通り製造)							
2 %Pt	36.0	5	57	6.4	14.2	18.5	3.9
"	"	3	57.5	9.0	15.0	17.0	1.5
"	"	2	56.0	9.0	14.0	14.6	6.4
1 %Pt	48.8	5	52.8	10.0	13.6	21.0	2.6
"	"	4	58.1	6.3	18.0	15.6	2.0
"	"	3*	60.3	6.2	18.2	13.6	1.7
0.5 %Pt	39.4	5	51.9	8.1	11.8	22.6	5.6
"	"	4	44.2	7.2	12.2	25.0	11.4
"	"	3*	55.7	7.8	14.5	17.4	4.6
白金をペレット化する前に導入した触媒 (前記の通り製造)							
2 %Pt	61.1	5	61.2	6.0	17.4	11.8	3.6
"	"	4	54.0	7.0	16.4	14.3	8.3
"	"	3	40.6	7.2	13.6	26.6	12.0
"	"	2	51.2	12.2	12.0	18.8	5.8

\* 炭素沈着開始の兆候。

Δ 主としてメタン。

#### 実施例 2

触媒組成物を白金/アルミナ触媒組成物についての前記の方法但しパラジウム塩、硝酸パラジウムを塩化白金の代りに用いて製造する。

白金アルミナ触媒組成物についての前述の方法と同様の而も同じ条件の下での一連の実験的操業はパラジウムの色々の量を含有するパラジウム/アルミナ触媒組成物を以て行い、得られた結果を以後の表に示す。

触 媒	活 性 度 (メタン転 化%)	水 蒸 気 比	生 成 物 ガ ス の 組 成 : (容 量) %				
			H <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	C <sub>n</sub> H <sub>2n+2</sub> Δ	その他未確認成分
含浸によつて作つた触媒							
2 %Pd	47.2	5	61.4	9.6	15.8	11.4	1.8
"	"	4	61.0	4.8	14.5	9.8	9.9
"	"	3	59.6	10.0	16.0	12.2	2.2
"	"	2.5 *	60.2	9.0	16.0	13.4	1.4
1 %Pd	30.0	5	64.2	7.0	17.0	9.4	2.6
"	"	4	56.8	7.6	16.3	12.4	6.9
"	"	3	56.0	8.0	15.8	17.6	2.6
"	"	2.5	53.2	9.4	14.0	16.2	7.2
"	"	2	55.6	10.0	14.8	17.4	2.2
0.5 %Pd	21.2	5	61.7	8.4	16.8	10.1	3.0
"	"	4	64.1	10.3	15.2	6.3	4.1
"	"	3	56.0	11.8	14.5	15.7	2.0
"	"	2 *	41.6	14.2	8.2	33.0	3.0

△: 主としてメタン。

\*: 触媒上に炭素の沈着の兆候がある。

### 実施例 3

本実施例の目的は実施例1及び2の白金/アルミナ及びパラジウム/アルミナ触媒組成物によつて例示された本発明の触媒組成物が夫々硫黄許容性を示すことを具体的に説明するにある。色々の量の硫黄を含む軽蒸溜物を1時間当り40mlの割合で且色々の触媒組成物の40ml床の上に3の水蒸気比に於て通ずる一連の実験を行う。温度は750℃に保持する。3種の白金/アルミナ触媒組成物の各々を硫黄のない軽蒸溜物、次で夫々0.25, 50, 100及び200p.p.m.硫

黄を含有する軽蒸溜物について試験する。その結果を以下の第1表に表わす。供給物を変えるに當つて触媒は少くとも2時間の期間に交互に水蒸気と水素とを通ずることによつて活性化する。1%白金/アルミナ触媒組成物の場合に於て、供給物の硫黄の水準は若干の永久の活性度の損失を検査する試みに於て連続的実験に於て増加され且減少される。2種のパラジウム/アルミナ触媒組成物を硫黄のない軽蒸溜物、次で100及び200p.p.m.硫黄を含有する軽蒸溜物を以て試験する。その結果を以下の第2表に示す。

第 1 表

触媒組成物		硫黄含量 p.p.m.	ガ ス 率 l/hr	平 均 ガ ス 分 析				
				H <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	C <sub>n</sub> H <sub>2n+2</sub>	不飽和炭化水素分
2 %含浸	白金/アルミナ	なし	34.6	58.3	11.6	9.1	10.2	10.2
	"	10	26.1	52.7	8.2	9.3	13.6	15.8
	"	25	23.2	54.2	11.7	6.4	14.2	13.5
	"	50	21.7	43.5	9.6	3.8	19.7	21.6
	"	100	21.9	45.8	7.3	5.1	21.7	19.1
	"	200	17.7	42.7	4.9	4.6	20.1	27.2
1 %含浸	白金/アルミナ	なし	31	61.8	11.8	12.6	7.6	6.2
	"	10	24	53.6	9.0	10.0	11.8	15.6
	"	25	18.7	51.8	8.6	9.6	13.2	16.8
	"	50	34.0	61.8	13.6	10.2	8.6	5.8
	"	100	23.3	49.4	7.4	8.2	15.6	19.4
	"	200	23.5	59.4	14.0	9.4	10.0	7.0
0.5 %含浸	白金/アルミナ	なし	33.6	58.4	11.6	10.8	9.8	9.4
	"	10	60.7	65.7	18.2	9.8	4.3	1.8
	"	なし	48.0	61.8	16.8	10.0	7.4	4.0
	"	10	21.2	47.6	15.0	3.3	16.8	16.8
	"	25	23.5	49.3	12.4	3.9	15.7	18.3
	"	50	20.0	41.9	7.7	3.7	21.5	24.9
	"	100	13.4	38.7	6.7	4.4	23.3	26.9
	"	200	19.6	39.6	4.4	4.2	22.9	28.7

第 2 表

触媒組成物	硫黄含量 p.p.m.	ガ ス 率 l/hr	平 均 ガ ス 分 析				
			H <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	C <sub>n</sub> H <sub>2n+2</sub>	不飽和
2%パラジウム/アルミナ (ペレット)	0	66.2	67.2	17.2	11.0	3.8	11.0
"	100	24.8	46.2	7.0	4.8	15.8	26.2
"	200	15.9	47.2	7.0	6.6	18.0	21.2
0.5%パラジウム/アルミナ (ペレット)	0	37.3	57.1	15.0	9.4	12.1	6.2
"	100	19.9	47.3	8.9	6.7	19.3	17.7
"	200	12.3	48.3	13.2	7.7	15.6	15.1

第1及び2表に於て不飽和炭化水素分は主としてエチレンからなりごく少量のプロピレンを含有するものである。

1%白金/アルミナ触媒組成物の上に通ずる軽蒸溜物供給物の硫黄水準を200p.p.m.から0に減ずる結果のガス生成の増加及びガス組成の改善は高硫黄供給物を以て操作するとき触媒活性に永久的損失はないことを示す。

#### 実施例 4

粉末ガンマ・アルミナを塩化パラジウムの2%溶液及び水酸化カリウムの1/2%溶液と十分に混合し、混合物を圧縮して3/16 inのペレットを得る。ペレットは120℃で乾燥し、次で400℃に加熱してパラジウム塩を金属に分解する。前記の実施例1に記載されたメタンの水蒸気リホームিংを含む本法によつて測定した触媒組成物の活性は42.3である。相応する白金/アルミナ触媒組成物の活性は50.5であることが認められる。

#### 実施例 5

アルミナ・3水和物を400℃に加熱することによつて形成したアルミナ・1水和物を81:9:10の比(重量)でソーダ灰及びアルミニウム粉末と乾燥状態で混合し、0.025(重量)%のトリアを含浸する。混合物をペレット化し、ペレットは0.075(重量)%の量で更にトリアを以て含浸する。含浸したペレットは窒素中で750℃に加熱し、次でこの温度に水蒸気存在で15時間加熱する。ペレットは100ml当り0.4gのロジウムを含有する3塩化ロジウム溶液に浸漬し、120℃で乾燥する。かく製造したペレットは0.1(重量)%のロジウム含有量を有する。

30~170℃で沸騰し且実質的に硫黄のない(1/100万(重量)部以下)の軽蒸溜物を55ml/時の割合で蒸発し、75ml/時で供給される水から水蒸気と混合する。水蒸気比3を有する混合物を1/8 inのペレットとして触媒の50mlを含有する3/4 in内径の転化器に供給する。転化器内の圧力は180p.s.i.(ゲージ)に保持し、出口に於けるガスの温度を750℃に保持する。

これらの条件の下で、軽蒸溜物はガスに完全に転化され、24時間操作中に触媒上に炭素は沈着されない。得られるガスは次の容量による%組成を有する。

CO <sub>2</sub>	12.0%
CO	14.2 //
H <sub>2</sub>	57.8 //
CH <sub>4</sub>	16.0 //

前記の方法を色々の量の水蒸気を以て反復して5までの

水蒸気比を得る。各場合に於て、完全転化が得られ、その場合触媒上に沈着される炭素はない。

#### 実施例 6

アルミナ・3水和物を450℃に4時間加熱することによつて得られたAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・H<sub>2</sub>Oの570g、63gのソーダ灰、70gの英国標準篩200を通過するアルミニウム粉末及び14gの黒鉛粉末を十分に混合し、小さいスレーブに形成する。そのスレーブは粉碎し、その粉碎した材料を3/16in×3/16 inのペレットに圧縮する。これらのペレットは窒素中で300℃に加熱し、次で水蒸気存在で750℃に3時間加熱する。ペレットは水に浸漬して不変のアルミナに例えば24時間で転化する。次でペレットは120℃で乾燥する。X線試験はペレットが大部分がガンマ・アルミナであることを示す。330gの乾燥ペレットを100ml当り0.8gのロジウムを含有する塩化ロジウム溶液に敏速に浸漬し、最後に120℃で乾燥する。触媒組成物は次の性質を有する。

#### 粉碎力

(平均垂直粉碎力)347lb (範囲290~410 lb)

(平均水平粉碎力) 321lb (範囲 1 ~ 43 lb)

#### 化学分析

Na <sub>2</sub> O	2.4%
Rh	0.08%
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	約96%

#### 物理的性状

表面積 M <sup>2</sup> /g	102
真密度 g/c.c.	3.27
粒子密度g/c.c.	1.58
孔容量 c.c./g	0.327
孔半径 Å	64

実施例5に記載した水蒸気リホームিং法と技術を用いて、操業を5から2までの範囲の水蒸気比を用いて行う。適当な水蒸気比に於ける生成ガスの組成は次の表の通りである。

水蒸気比	出口ガス割合	ガス組成(容量)%				温度 ℃
		CO <sub>2</sub>	CO	H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	
5	151	16.0	9.2	69.0	5.6	705
4	166	17.6	8.6	69.3	4.2	745
3	161	14.8	12.3	63.9	9.0	727
2	120	14.2	13.8	60.4	11.6	757

24時間操業中100%転化があり且触媒組成物に炭素沈着はない。

## 実施例 7

1500℃ の温度で焼いた酸化マグネシウム環の450gを100ml中に1.7gのロジウムを含有する塩化ロジウムの溶液の54ml中に浸漬する。全溶液を環に吸収させる。

多数の処理した環を30gの水酸化カリウムを含有する溶液の100ml中に浸漬し、次いで余分の溶液を流出し、次いで120℃で乾燥することによつて水酸化カリウムを含有する。この触媒組成物は重量で次の%組成を有する。

Rh	0.23%
K <sub>2</sub> O	1.6%
MgO	98.17%

環の残りは水酸化カリウムで処理しない。これらの触媒を実施例5に記載したのと同じ技術を用いる水蒸気リホームの法に用いる。操業は2~5の色々な水蒸気比で行う。この水蒸気比のあるものに於ける生成物として得られたガスの組成は以下に示す。

触 媒	水蒸気比	出口ガス割合 l/hr	ガス組成(容量)%				温度 ℃
			CO <sub>2</sub>	CO	H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	
KOHを以て処理した触媒組成物	5.0	135	16.6	6.0	58.6	13.2	750

触 媒	触媒の容量 ml
0.2%Rh+Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +0.5%Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	10
〃 + 1%Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	10
〃 + 2%Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	10
0.1%Rh+0.1%Pt+Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +1%Na <sub>2</sub> O	10
0.75%Rh+0.025%Pt+Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +0.5%Na <sub>2</sub> O	10
0.75%Rh+0.05%Pt+Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +0.5%Na <sub>2</sub> O	10
0.175%Rh+0.025%Pt+Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +0.5%Na <sub>2</sub> O	10
0.15%Rh+0.075%Pt+Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +0.5%Na <sub>2</sub> O	10

表中、飽和炭化水素分は主としてメタンからなりごく少量のエタンを含有するものである。

## 実施例 9

ベータ・アルミナの1/8 in 内径のペレットを100ml 当り1.6gのロジウムを含有する塩化ロジウムの溶液の100ml中に処理されたペレットが0.2%のロジウムを含有するように浸漬する。

上の方法で作った触媒組成物を6時間水蒸気処理し、次いで更に6時間750℃に加熱することによつて還元する。それは次いで後に特記した反応条件の下で40~156℃で沸騰する軽蒸溜物の水蒸気リホームの法に用いる。

出口圧力	大気圧
出口触媒温度	730℃
液体炭化水素供給割合	55ml/時
水蒸気比	3

生成物ガスは次の%組成を有する。

CO <sub>2</sub>	16.5
CO	10.0
H <sub>2</sub>	65.0
C <sub>n</sub> H <sub>2n+2</sub>	8.5
"n"	1.00

触 媒	水蒸気比	出口ガス割合 l/hr	ガス組成(容量)%				温度 ℃
			CO <sub>2</sub>	CO	H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	
KOHを以て処理した触媒組成物	3.0	94	16.2	8.6	50.5	20.7	752
非処理触媒組成物	5.0	126	14.0	11.0	64.0	9.4	761
〃	2.0	117	14.2	15.9	44.7	25.2	767

## 実施例 8

1500~1550℃の温度にアルミナを焼くことによつて製造したアルファ・アルミナを適当な塩、水酸化ナトリウム又は炭酸ナトリウムの如きアルカリに浸漬することによつて色々な量のロジウム又はロジウムと白金を以て含浸する。得られた色々な触媒組成物は以下に示した反応条件の下でプロパンの水蒸気リホームの法に供する。

出口圧力	大気圧
出口触媒温度	700℃
見掛け触媒容量	10又は20ml
水蒸気供給率	74ml/時
プロパン供給率	13l/時

色々な触媒組成物に対する生成物として得られたガスは以下の表に示す組成を有する。

出 口 ガ ス 組 成			
CO <sub>2</sub>	CO	H <sub>2</sub>	飽和物炭化水素分
17.8	4.8	69.8	7.4
18.6	3.8	70.4	8.4
17.8	4.1	72.0	5.5
9.2	11.0	58.2	20.0
14.2	7.2	65.0	13.3
17.0	5.1	70.0	7.9
15.8	5.8	69.4	7.8
16.8	5.0	66.8	12.8

## 実施例 10

1/8 in の内径のペレットの形のジルコニアを、処理したペレットが0.2%ロジウムを含有するような量でロジウムを含有する塩化ロジウムの溶液に浸漬する。かく作つた触媒組成物は12時間の期間水蒸気処理し、次いで更に12時間の期間水蒸気内で加熱することによつて還元する。

次いで活性化した触媒組成物を実施例9について述べた条件と同じ条件の下で水蒸気リホームの方法で用いる。

生成物ガスの組成は以下に示す。

CO <sub>2</sub>	15.6
CO	11.0
H <sub>2</sub>	65.7
C <sub>n</sub> H <sub>2n+2</sub>	7.5
"n"	1.0

## 特許請求の範囲

1 炭化水素を高温で金属として或は金属に還元し得る金属の化合物として存在する白金族金属と耐火性無機酸化物質とを含有する触媒組成物の存在で反応させることからなる350℃までの温度で沸騰する炭化水素の水蒸気リホームの法。